

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-059290
 (43)Date of publication of application : 08.03.1993

(51)Int.Cl.
 C09B 22/00
 C07D209/44
 C09B 55/00
 G02F 7/004
 G03F 7/004
 G03G 5/36
 G03G 5/09

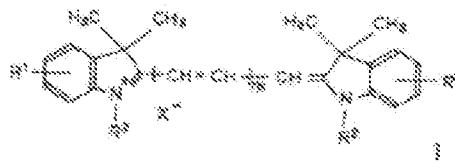
(21)Application number : 03-220618
 (22)Date of filing : 30.08.1991

(71)Applicant : MITA IND CO LTD
 (72)Inventor : KAWAGUCHI HIROBUMI
 KITAO TEIJIRO
 INOUE MASAHICO

(54) CYANINE AND INDOLENINE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title dye which is novel and useful as a sensitizing dye to be contained in a zinc oxide photoreceptor by selecting a particular cyanine dye.
 CONSTITUTION: A cyanine dye of formula I wherein R1 is an alkyl, (substituted) phenyl or (substituted) phenoxy; R2 is a lower alkyl, lower alkaryl or carboxyalkyl; X⁻ is an anion; and m is 0-3. It is prepared by reacting an indolenine derivative of formula II with an iodide R2 I to obtain a quaternary ammonium salt of the indolenine derivative given by formula III and reacting the salt with the dianil hydrochloride of a dialdehyde given by formula IV.



Cited document 3

(D3)

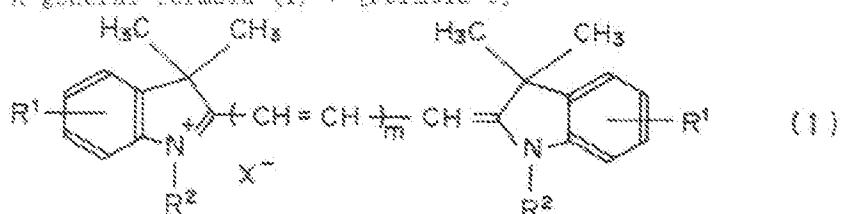
O-alkoxy-CH=CH-O-Cl

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

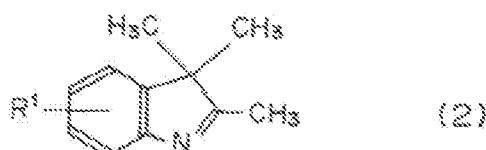
A general formula (1) : [Formula 1]



[Among a formula, or R¹ branched, as for the phenoxy group and R² which have had the phenyl group or substituent which has had an alkyl group of a straight chain, and a substituent, an anion and m of a low-grade alkyl group, a low-grade alkoxyl group or a carboxy alkyl group, and X⁻ are the integers of 0~3, Cyanine dye expressed with].

[Claim 2]

A general formula (2) : [Formula 2]



(R² is the same as the above among a formula.) -- the Iodine renin derivative, expressed or its salt.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to new cyanine dye and an India resin derivative.

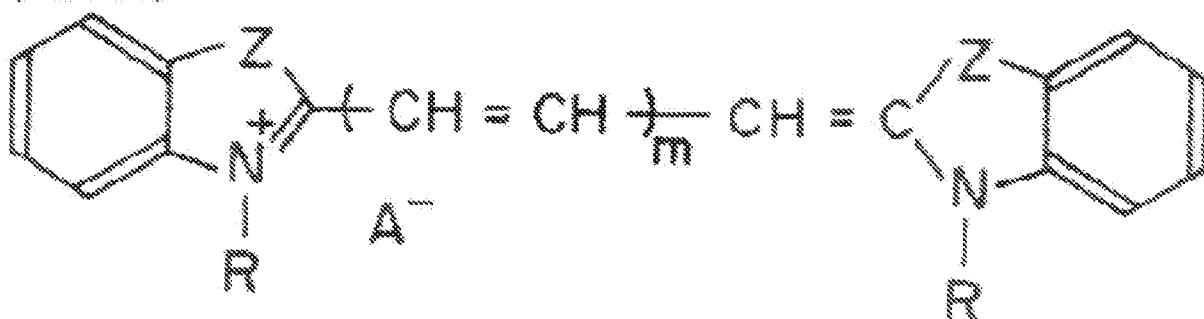
[0002]

[Description of the Prior Art] What is called a zinc oxide system electrophotographic photoreceptor mixes a zinc oxide in binding resin with sensitizing dye, and is formed by providing a photosensitive layer on a conductive base material. This zinc oxide system electrophotographic photoreceptor is widely used for the laser beam printer etc. The photoconductivity toner (photosensitive toner) which uses a zinc oxide is also proposed recently. This photoconductivity toner also mixes a zinc oxide and sensitizing dye to binding resin, and is formed in it. [as well as the above-mentioned photosensitive layer]

[0002] Only with a zinc oxide, the sensitizing dye contained in these photoconductors or a photoconductivity toner is used in order to use it in the light range and near infrared field which are needed in order to absorb only an ultraviolet region. It is necessary to distribute uniformly and this sensitizing dye needs to adsorb to a zinc oxide strongly into binding resin. As sensitizing dye, many cyanine dye as shown with a following general formula (3) is usually used.

[0004]

[Formula 3]



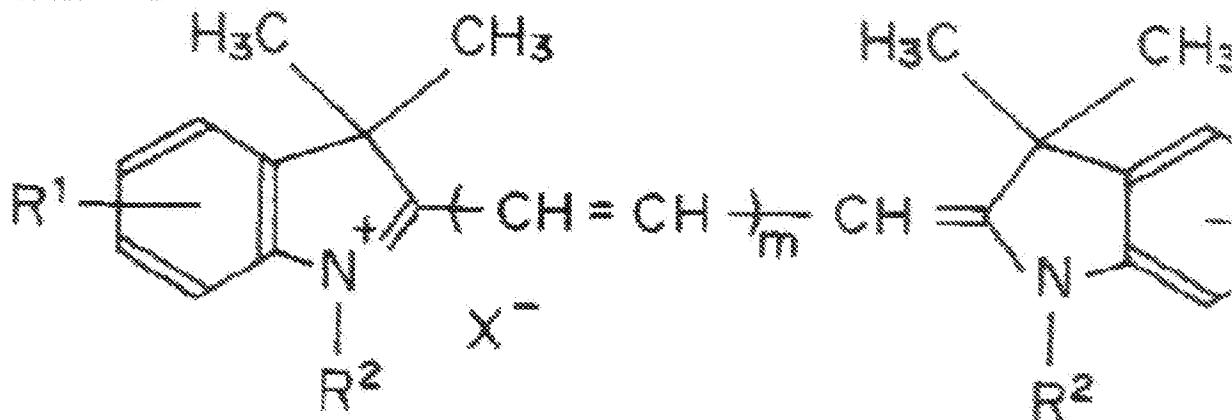
[0005] (As for R, such as O, S, Se, NH, and -CH=CH-, an alkyl group and A' of Z are halogen ion, such as F-, among a formula.) Since this cyanine dye is a planar molecule, there is a special feature of being easy to produce molecular association. Therefore, in nonpolar solvents, such as toluene, dispersibility or solubility was bad, therefore coloring matter stuck to the zinc oxide unevenly, and there was a problem that sufficient sensitization effect was not acquired.

[0006] The main purpose of this invention is to provide the new cyanine dye which can raise photosensitivity, when this technical problem is solved and it is used as sensitizing dye, such as an electrophotographic photoreceptor and a photoconductivity toner. It is suitably used as an intermediate for manufacture of the above-mentioned cyanine dye, and also other purposes of this invention are to provide a new India resin derivative useable also as coloring matter of various uses by itself.

[0007]

[Means for Solving the Problem and its Function] A big cause by which this

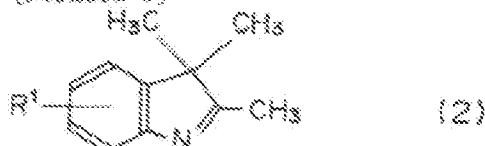
invention persons are inferior to dispersibility or solubility in conventional cyanine dye. By introducing into cyanine dye a substituent which controls molecular association, as a result of cyanine dye's being a planar molecule as mentioned above, thinking that it is in being easy to hold molecular association and repeating research wholeheartedly, The new knowledge that dispersibility or solubility can be raised is found out, and it came to complete this invention. [0008]That is, cyanine dye of this invention is a general formula (1). : [0009] [Formula 4]



[0010] (Among a formula, or R¹ branched, as for the phenoxy group and R² which have had the phenyl group or substituent which has had an alkyl group of a straight chain, and a substituent, an anion and m of a low-grade alkyl group, a low-grade alkenyl group or a carboxy alkyl group, and X⁻ are the integers of 0-3. It is expressed with 1. The cyanine dye of this invention can manufacture as an intermediate the India resin derivative expressed with a following general formula (2), or its salt.

General formula (2) : [0011]

[Formula 5]



[0012] (R¹ is the same as the above among a formula.) Said alkyl group in which the carbon number of n-butyl group, an isobutyl group, t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, etc. has 4-8 as an alkyl group of a straight chain, for example or it branched is raised. As a phenyl group which has had a substituent, For example, a 2-t-butylphenyl group, a 2,6-diethyl phenyl group besides a phenyl group. The phenyl group where the carbon numbers 1-6, such as a 2,6-JI t-butylphenyl group, 4-methylphenyl group, a 4-n-butylphenyl group, and 4-hexyl phenyl group, branched or which has had an alkyl group of a straight chain, etc. is raised.

[0013] As a phenoxy group which has had a substituent, For example, a 2-t-butylphenoxy group, a 2,6-diethyl phenoxy group besides a phenoxy group. A phenoxy group where the carbon numbers 1-6, such as a 2,6-JI t-butylphenoxy group, 4-methylphenoxy group, a 4-n-butylphenoxy group, and 4-hexyl phenoxy group, branched or which has had an alkyl group of a straight chain, etc. is

raised.

[0014] As a low-grade alkyl group, the carbon numbers 1-6, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, *t*-butyl group, a pentyl group, and a hexyl group, branched, for example, or an alkyl group of a straight chain is raised. As a low-grade alkenyl group, an alkenyl group of the carbon numbers 2-6, such as vinyl group, allyl group, 3-butenyl group, 1-methyl allyl group, 2-pentenyl, and 2-hexenyl, is raised, for example.

[0015] As a carboxy alkyl group, a carboxy alkyl group whose carbon numbers of alkyl parts, such as a carboxymethyl group, a carboxyethyl group, a 3-carboxypropyl group, and 4-carboxybutyl group, are 1-6, for example is raised. As a substituent which may be replaced by phenyl group or a phenoxy group, a halogen atom, an amino group, a hydroxyl group, a carboxyl group that may be esterified, a cyano group, an alkoxy group, an aryl group, an alkenyl group, etc. other than the above-mentioned alkyl group are raised. A substituent to replace may be two or more.

[0016] as the above-mentioned anion X⁻ --- for example, Li⁺ and Br⁻, Cl⁻, ClO₄⁻, and CH₃(CH₂)_nSO₃⁻ and CH₃(CH₂)_nCOO⁻ --- or [0017]

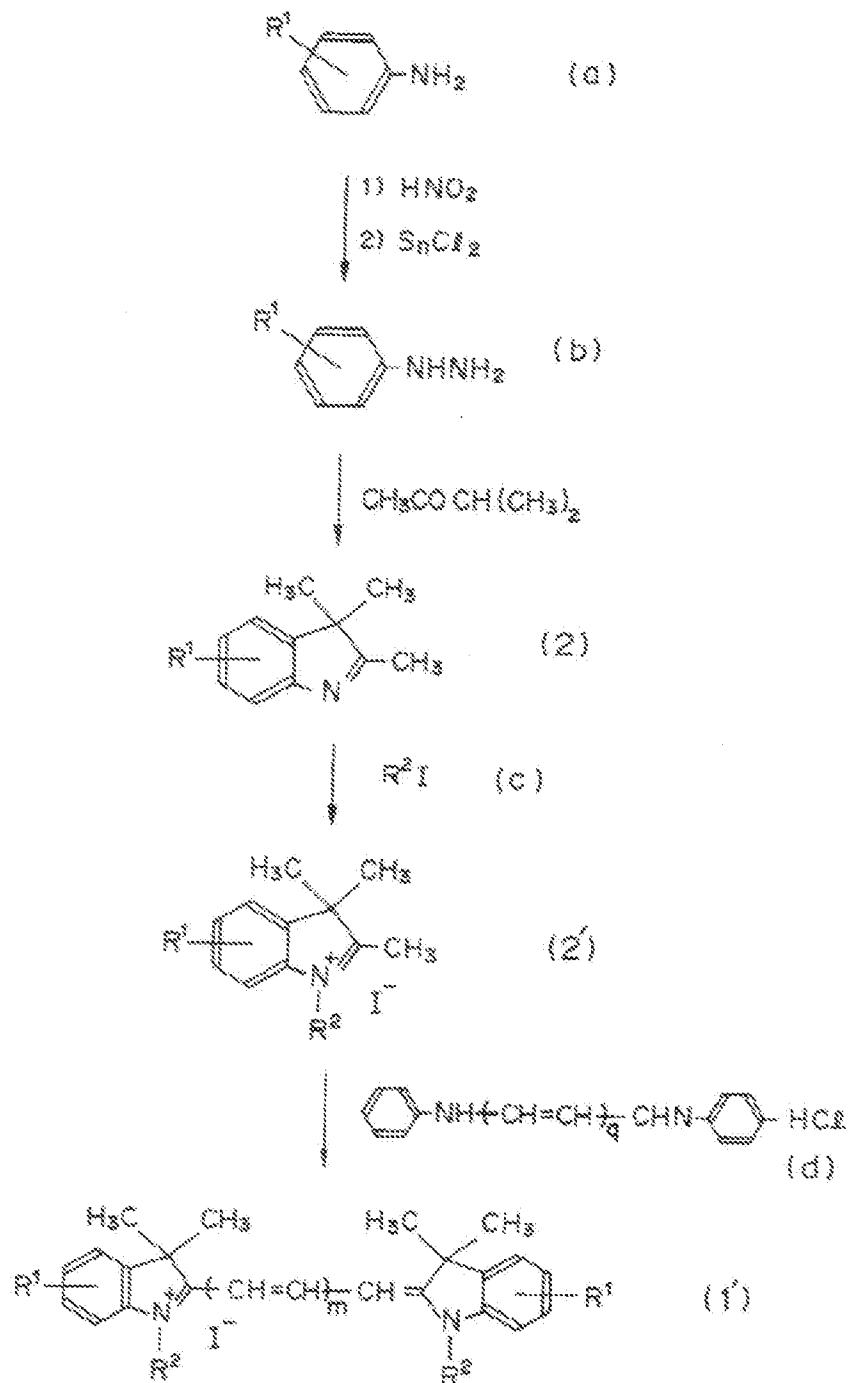
[Formula 6]



[0018] (it is among a formula and, as for n, three or more integers and R² are a low-grade alkyl group.) --- the cyanine dye expressed with said general formula (1) can be manufactured, for example with the following reaction formula.

Reaction formula : [0019]

[Formula 7]



[0020] (the inside of a formula, R^1 , R^2 , and n --- the above --- the same --- n is an integer of 0-2.)

That is, an aniline derivative expressed with a formula (a) is distributed to a hydrochloric acid aqueous solution, nitrous acid or sodium nitrite is added and diazotized, subsequently it returns with tin chloride, and a phenylhydrazine derivative (b) is obtained. Dissolve this phenylhydrazine derivative (b) in solvents, such as acetic acid, methyl isopropyl ketone is made to add and react to this, and an India resin derivative (2) which is an intermediate of this invention is obtained. A reaction is performed by heating at temperature of about 90-110 °C for about 1 to 2 hours.

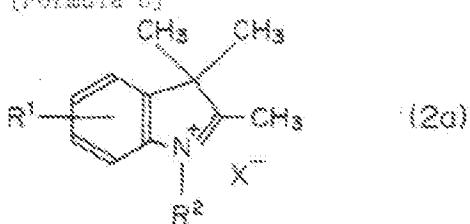
[0021] Subsequently, isolate, dissolve an obtained India renin derivative (2) in solvents, such as wood ether, an iodide (3) is made to react under flowing back, and quaternary ammonium salt (2') of the above-mentioned India renin derivative (2) is obtained. The Zia Nils hydrochloride (d) of dialdehyde is made to react to this ammonium salt (2'), and cyanine dye (1') of this invention is obtained. What is necessary is to dissolve in an acetic anhydride with potassium acetate, and just to make these compounds react at 80-100 °C in a reaction for about 0.5 to 1 hour. As a Zia Nils hydrochloride (d) of said dialdehyde, the Zia Nils hydrochloride (d) which has a carbon number corresponding to the number of the above-mentioned n , such as a guru TAKON aldehyde JIANIRU hydrochloride, for example is used.

[0022] Since obtained cyanine dye (1') is an iodide, in order to change this into other salts, it performs anion exchange using suitable acid with a conventional method. As acid, alkyl sulfonic acid, *p*-alkylbenzene sulfonic acid, carboxylic acid, etc, besides acid corresponding to each anion expressed with said X , i.e., hydrogen chloride, and a hydrogen bromide are raised. Since especially an anion of alkyl sulfonic acid, *p*-alkylbenzene sulfonic acid, and carboxylic acid is that of a bulky potato, when it controls molecular association of cyanine dye, it is more preferred. In order to perform anion exchange using these alkyl sulfonic acid, *p*-alkylbenzene sulfonic acid, and carboxylic acid, it is desirable when using those silver salts makes anion exchange perform promptly.

[0023] Anion exchange can be similarly performed to said India renin derivative (2). As a salt of an India renin derivative (2) of this invention, To an India renin derivative (2), inorganic acid, such as chloride, sulfuric acid, phosphoric acid, and hydrobromic acid, What organic acid, such as oxalic acid, maleic acid, malic acid, acetic acid, *p*-alkylbenzene sulfonic acid, and alkyl sulfonic acid, was made to react, and also carried out anion exchange of the iodination quaternary ammonium salt (2') with these inorganic acid or organic acid is included. For example, what is expressed with a following general formula (2a) is included by salt of an India renin derivative.

[0024]

[Formula 8]



[0025] (R¹, R², and X⁻ are the same as the above among a formula.)

The cyanine dye of this invention is useful as the coloring matter for LB film, the coloring matter for laser, coloring matter for membrane potential measurement besides an electrophotographic photoreceptor or the sensitizing dye of a photoconductivity toner, etc. It is usable to the same use as the above-mentioned cyanine dye, and the India renin derivative of this invention or its salt is still more useful also as photochromic dye, electrochromic coloring matter, etc.

[0026]

[Example] Hereafter, working example is given and this invention is explained in detail.

The synthetic *p*-*t*-butylphenyl hydrazine hydrochloride 2.1g (0.00105 mol) of working example 15-*t*-butyl-2,3,3-trimethylindolenine is distributed to 50 ml of acetic acid. Added 1.5 g (0.00174 mol) of methyl isopropyl ketone to this, it was made to react at about 100 ** for 2 hours, and uniform red reaction mixture was obtained. Acetic acid was distilled off under decompression after the reaction. After dissolving residue in 30 ml of methylene chlorides and removing insoluble matter, it distilled off under decompression of a methylene chloride and the oil-like mark compound 2.14g was obtained (98% of yield).

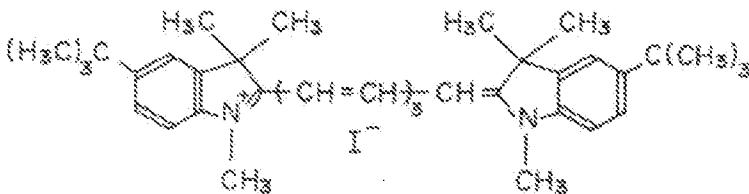
[0027] The peak to which output originates in 1580 cm^{-1} by an IR spectrum at India renin was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 1.

1.3 g (0.00004 mol) of synthetic 5-*t*-butyl-2,3,3-trimethylindolenine of working example 2 iodination 5-*t*-butyl-1,2,3,3-tetramethyl 3H-ynes DORIUMU is dissolved in 30 ml of wood ether, 8.5 g (0.0602 mol) of methyl iodides were added to this, and it was made to react under flowing back for 12 hours. The precipitated crystal was filtered, and it washed and dried by 50 ml of wood ether. This was dissolved in hot water, after activated carbon treatment, it recrystallized and the mark compound 1.2g was obtained (53% of yield).

[0028] The peak to which output originates in the fourth class nitrogen by an IR spectrum at 1530 cm^{-1} was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 2. This thing was decomposed at 205 **.

The working example 3 iodination 5-*t*-butyl-1 and 3, 2-trimethyl 2-[7-(5-*t*-butyl-1,3,3-trimethyl 2-indri NIRIDEN)-1,3,5-heptatrienyl] -Composition of 3H-yne DORIUMU [0029]

[Formula 9]



[0030] 1 g (0.0028 mol) of iodination 5-*t*-butyl-1,2,3,3-tetramethyl 3H-yne DORIUMU, and 0.4 g (0.0014 mol) of guru TAKON aldehyde JIANIRU hydrochlorides and the potassium acetate 0.6g (0.0061 mol) are dissolved in 4 ml of acetic anhydrides. It was made to react at about 100 ** for about 1 hour. Reaction mixture was supplied to 50 ml of water which dissolved 5 g of potassium iodide after the reaction, and it crystallized. The crystal was filtered and rinsed and it washed by diethylether further. This crystal was recrystallized with methanol and the mark compound 0.62g was obtained (57% of yield).

[0031] The peak to which output originates in conjugate olefin by an IR spectrum at 1300 cm^{-1} was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 3. This thing was decomposed at 185 **.

distributing synthetic *p*-phenoxyphenyl hydrazine hydrochloride 5.5g (0.0232 mol) of working example 45-*p*-phenoxy-2,3,3-trimethylindolenine to 20 ml of acetic acid --- 4.0 g (0.046 mol) of methyl isopropyl ketone --- in addition, it was made to react at about 100 ** for 2 hours After the reaction, after carrying out decompression distilling off of the acetic acid, it dissolved in the methylene chloride, insoluble matter was removed, the methylene chloride was distilled off, and the oil-like mark compound 4.7g was obtained (80.8% of yield).

[0032] The peak to which output originates in 1680 cm^{-1} by an IR spectrum at India renin was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 4.

4.2 g (0.017 mol) of synthetic 5-phenoxy-2,3,3-trimethylindolenine of working example 5 iodination 5-phenoxy-1,2,3,3-tetramethyl 3H-yne DORIUMU is dissolved in 25 ml of hexane, and a mixed solvent with 10 ml of diethylether, 20 g (0.14 mol) of methyl iodides were added to this, and it stirred at about 40 ** on the 1st. The precipitated crystal was filtered and it washed by hexane. The crystal was dissolved in water, after activated carbon treatment, it recrystallized and the mark compound 4.4g was obtained (67% of yield).

[0033] The peak to which output originates in the fourth class nitrogen by an IR spectrum at 1530 cm^{-1} was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 5. This thing was decomposed at 210 **.

The working example 6 iodination 5-phenoxy-1 and 3, 3-trimethyl 2-[7-(5-phenoxy-1,3,3-trimethyl 2-indri NIRIDEN)-1,3,5-heptatrienyl] ~2 g (0.0051 mol) of synthetic iodination 5-phenoxy-1,2,3,3-tetramethyl 3H-yne DORIUMU and 0.72 g (0.00264 mol) of guru TAKON aldehyde JIANIRU hydrochlorides and the potassium acetate is (0.01 mol) of 3H-yne DORIUMU. It dissolved in 15 ml of acetic anhydrides, and was made to react at about 100 ** for about 1 hour. Reaction mixture was supplied to 150 ml of water which dissolved 10 g of potassium iodide after the reaction, and it crystallized. The crystal was filtered and rinsed, and it washed and dried by diethylether further. This crystal was recrystallized with methanol and the mark compound 1.2g was obtained (66% of yield).

[0034] The peak to which output originates in conjugate olefin by an IR spectrum at 1300 cm^{-1} was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 6. This thing was decomposed at 190 **.

distributing the synthetic p-n-butyylphenyl hydrazine hydrochloride 4.7g (0.024 mol) of working example 76-n-butyyl-2,3,3-trimethylindolenine to 40 ml of acetic acid --- this --- 2.6 g (0.029 mol) of methyl isopropyl ketone --- in addition, it was made to react at about 100 ** for 2 hours Decompression distilling off of the acetic acid was carried out after the reaction, residue was dissolved in diethylether, and insoluble matter was removed. Decompression distilling off of diethylether was carried out, and the oil-like mark compound 5.00g was obtained (about 100% of yield).

[0035] The peak to which output originates in 1680 cm^{-1} by an IR spectrum at India renin was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 7.

5 g (0.023 mol) of synthetic 5-n-butyyl-2,3,3-trimethylindolenine of working example 8 iodination 5-n-butyyl-1,2,3,3-tetramethyl 3H-yne DORIUMU is dissolved in diethylether, 30 g (0.21 mol) of methyl iodides were added to this, and it was made to react at a room temperature for about one day. The precipitated crystal was filtered, reduced pressure drying was washed and carried out by diethylether, and the mark compound 6.2g was obtained (75% of yield).

[0036] The peak to which output originates in the fourth class nitrogen by an IR spectrum at 1530 cm^{-1} was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 8. This thing was decomposed at 155 **.

The working example 9 iodination 5-n-butyyl-1 and 3, 3-trimethyl 2-[7-(5-n-butyyl-1,3,3-trimethyl 2-indri NIRIDEN)-1,3,5-heptatrienyl] ~3 g (0.0084 mol) of synthetic iodination 5-n-butyyl-1,2,3,3-tetramethyl 3H-yne DORIUMU, and 1.2 g (0.0042 mol) of guru TAKON aldehyde JIANIRU hydrochlorides and the potassium

acetate 1.8g (0.018 mol) of 2M-vpa DORIUM. It dissolved in 12 ml of acetic anhydrides, and was made to react at about 100 °C for about 1 hour. Reaction mixture was supplied to 100 ml of water which dissolved 5 g of potassium iodide after the reaction, and it crystallized. The crystal was filtered and rinsed, and it washed and dried by diethyl ether further. This crystal was recrystallized with methanol and the mark compound 1.52g was obtained (96% of yield).

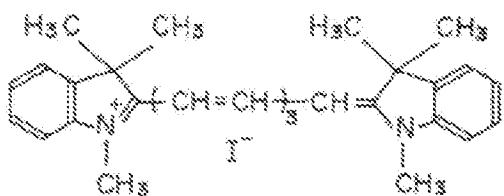
[0037] The peak to which output originates in conjugate olefin by an IR spectrum at 1300 cm^{-1} was seen. The NMR spectrum (CDCl_3 , TMS) of this output is shown in drawing 9. This thing was decomposed at 146 °C.

(Evaluation test)

1. The solubility of cyanine dye [each] obtained in soluble working example 3, 6, and 9 over a nonpolar solvent was improving compared with the conventional cyanine dye (henceforth a comparative example) which does not have a substituent shown with a following formula.

[0038]

[Formula 10]



[0039] 2. Maximal absorption wavelength λ_{max} of each cyanine dye and the molar extinction coefficient ϵ by the characterization ultraviolet-rays (UV) absorption spectrum of coloring matter were counted. The result is shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

| 実施例番号 | メタ-ル | | CH ₃ Cl ₄ | |
|-------|-----------------------------|------------|---------------------------------|------------|
| | λ_{max} (nm) | ϵ | λ_{max} (nm) | ϵ |
| 実施例 3 | 751 | 253000 | 767 | 314000 |
| 実施例 6 | 755 | 233000 | 774 | 300000 |
| 実施例 9 | 751 | 254000 | 767 | 314000 |
| 比較例 | 738 | 247000 | 754 | 319000 |

[0041] 13~20 nm of cyanine dye of working example is shifted to the long wavelength side as compared with the thing of a comparative example so that clearly from Table 1, but with a reflection spectrum when a photo conductor is created, it is thought that a practical problem is not produced from it being almost changeless.

3. The production zinc oxides of a zinc oxide photo conductor thin film, binding resin (styrene acrylic copolymer), and the cyanine dye of a comparative example are dissolved in toluene (a small amount of methanol is added) at a rate of 3:1:0.003 by a weight ratio, it distributed, it applied and dried on the glass substrate, and the zinc oxide photo conductor thin film for comparison was

produced. On the other hand, the cyanine dye obtained in working example was blended so that it might become the cyanine dye and the equimolecular amount which are contained in the zinc oxide photo conductor thin film for the above-mentioned comparison, and it produced the zinc oxide photo conductor thin film. For example, since the molecular weight of the cyanine dye of working example 6 is 1.4 times that of a comparative example, as for a compounding ratio, a zinc oxide:binding resin:cyanine dye difference serves as a rate of 3:1:0.0042.

4. Measuring the photoelectric current value of the zinc oxide photo conductor thin film produced by performing above the sensitization effect of the zinc oxide by the evaluation cyanine dye of the sensitization effect of cyanine dye estimated. That is, to the above-mentioned zinc oxide photo conductor thin film, the comb type gold electrode was vapor-deposited, it was set in the photoelectric current measuring device, and the photoelectric current value was measured after gas conditioning. The result is shown in drawing 10.

[0042]As shown in drawing 10, compared with the coloring matter of a comparative example, the photoelectric current value is improving by introducing a substituent. This result shows that photosensitivity improves about 8 times compared with unplaced cyanine dye (comparative example) in the cyanine dye which introduced t-butyl group, for example as a substituent.

[0042]

[Effect of the Invention]The cyanine dye of this invention is useful as mentioned above for raising the sensitization effect as sensitizing dye in a zinc oxide system photo conductor, a photoconductivity toner, etc. The Indigo derivative of this invention or its salt is useful as an intermediate for manufacture of the above-mentioned cyanine dye, and also useful as coloring matter of various uses.

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59290

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.
 C 0 9 B 23/00
 C 0 7 D 23/44
 C 0 9 B 55/00
 C 0 3 F 7/004
 5 0 3 7124-2H
 5 0 5 7124-2H

識別記号 実内公報番号
 L 7376-4H
 8338-4C
 B 8618-4H
 7124-2H
 7124-2H

P 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全13頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平3-220018

(22)出願日

平成3年(1991)6月30日

(71)出願人

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番地

(72)発明者 田口 博文

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番地

三田工業株式会社内

(72)発明者 北尾 博次郎

大阪府富田林市青葉丘2番地

(72)発明者 井上 博夢

大阪府羽衣長野市千代田南町1-17千代

田ヨード303

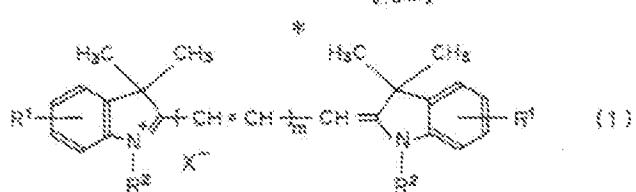
(74)代理人 弁理士 鮎井 弘雄 (外2名)

Ci *eed* dりいれやく
 (D3)

(54)【発明の名称】シアニン色素およびインドレニン誘導体

(57)【要約】

【構成】一般式(1):



〔式中、R¹は分離した若しくは複数のアルキル基、置換基を有することのあるフェニル基または置換基を有することのあるフェノキシ基、R²は置換アルキル基、低級アルケニル基またはカルボキシアルキル基、X⁻はアヌオン、nは0～2の整数である。〕で表されるシアニン色素である。

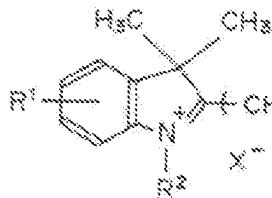
また、一般式(2):

【化2】



〔式中、R¹は前記と同じである。〕で表されるインドレニン誘導体またはその塩である。

【効果】上記シアニン色素は顕化照相系感光体や光導電性トナーに含有される増感色素やその他の色素として有用であり、インドレニン誘導体またはその塩は上記シアニン色素製造中間体として有用であるほか、種々の用途の色素としても有用である。

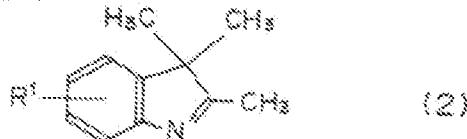
【特許請求の範囲】
【請求項1】

〔式中、R¹は分岐した若しくは直鎖のアルキル基、置換基を有することのあるフェニル基または置換基を有することのあるフェノキシ基、又は低級アルキル基、低級アルケニル基またはカルボキシアルキル基、又はアミオン、mは6～9の整数である。〕で表されるシアニン色素。

【請求項2】

一般式(2):

【化2】



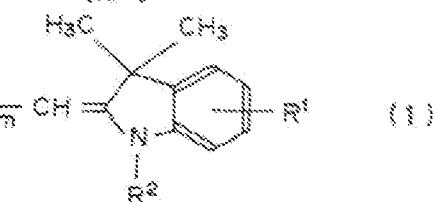
〔式中、R¹は前記と同じである。〕で表されるインドレニン誘導体またはその塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【請求項の利用分野】本発明は、新規なシアニン色素およびインドレニン誘導体に関する。

(3)

*一般式(1):
*【化1】

(1)

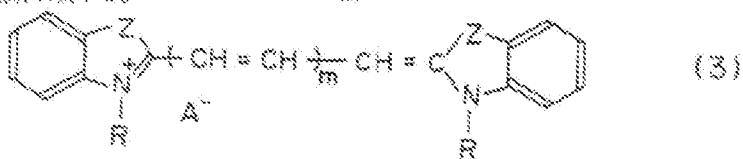
【0002】

10 【請求項の技術および発明が解決しようとする課題】いわゆる酸化亜鉛系電子導電性体は、酸化亜鉛を導電性樹脂と共に接着剤中に混合し、導電性樹脂上に感光層を設けることによって形成されている。かかる酸化亜鉛系電子導電性体は、レーザープリンタ等に広く使用されている。また、近年は、酸化亜鉛を使用した光導電性トナー（感光性トナー）も提案されている。かかる光導電性トナーも、上記感光層と同様に、導電樹脂に酸化亜鉛と導電性樹脂とを混合して形成されている。

20 【0003】これらの感光体または光導電性トナーに含有される導電性樹脂は、酸化亜鉛のみでは紫外線域しか吸収しないため、必要とする可視光域や近赤外光域で使用するために使用される。かかる導電性樹脂は接着剤中に均一に分散し、酸化亜鉛に強く吸着する必要がある。導電性樹脂としては、通常、下記一般式(3)で示されるようなシアニン色素が多く使用されている。

【0004】

【化3】



(3)

【0005】〔式中、ZはO、S、Se、NH、—CH=CH—など、Rはアルキル基、A⁻はI⁻などのハロゲンイオンである。〕

かかるシアニン色素は平面分子であるために、分子会合を生じやすいという特徴がある。そのため、トルエン等の非極性溶媒中では分散性または溶解性が悪く、従って色素が不均一に酸化亜鉛に吸着し、充分な導電効果が得られないという問題があった。

【0006】本発明の主なる目的は、かかる技術的課題を解決し、電子導電性感光体や光導電性トナーなどの導電性色素として使用したときに光感度を向上させることができる新規なシアニン色素を提供することである。本発明の他の目的は、上記シアニン色素の製造のための中間体として好適に使用されるほか、それ自体で種々の用途の色素としても使用可能な新規なインドレニン誘導体を提

供することである。

【0007】

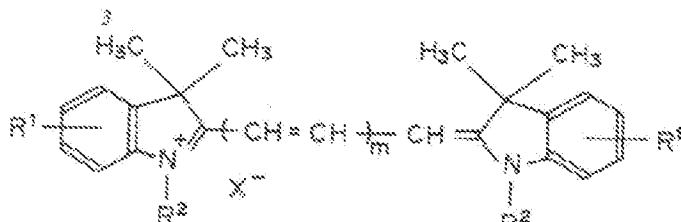
【課題を解決するための手段および作用】本発明者は、従来のシアニン色素が分散性または溶解性に多くの大きな原因は、前述のようにシアニン色素が平面分子であり分子会合しやすいことにあると考え、従来研究を重ねた結果、シアニン色素に分子会合を抑制する置換基を導入することにより、分散性または溶解性が向上させることができるという新たな知見を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明のシアニン色素は、一般式(1):

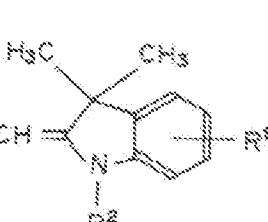
【0009】

【化4】

(3)



(1)

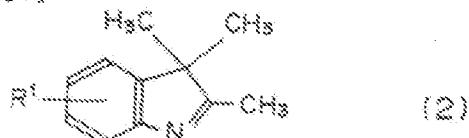


【0010】〔式中、 X^- は分岐した若しくは直鎖のアルキル基、置換基を有することのあるフェニル基または置換基を有することのあるフェノキシ基。 R^1 は低級アルキル基、低級アルケニル基またはカルボキシアルキル基、 X^- はアニオン。 m は0～3の整数である。〕で表されるものである。本発明のシアニン色素は、下記一般式(2)で表されるインドレニン類導体またはその塩を中間体として製造することができる。

一般式(2):

【0011】

【化5】



【0012】〔式中、 R^1 は前記と同じである。〕前記分岐した若しくは直鎖のアルキル基としては、例えば2-アブチル基、イソブチル基、モーブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの炭素数が4～8のあるアルキル基があげられる。置換基を有することのあるフェニル基としては、例えばフェニル基のほか、2-モーブチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 6-ジモーブチルフェニル基、モーメチルフェニル基、4-モーブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基などの炭素数1～6の分岐したまたは直鎖のアルキル基等を有することのあるフェニル基があげられる。

【0013】置換基を有することのあるフェノキシ基としては、例えばフェノキシ基のほか、2-モーブチルフェノキシ基、2, 6-ジエチルフェノキシ基、2, 6-ジモーブチルフェノキシ基、4-モーブチルフェノキシ基、4-ヘキシルフェノキシ基などの炭素数1～6の分岐したまたは直鎖のアルキル

基等を有することのあるフェノキシ基があげられる。

【0014】低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、モーブチル基、ベンチル基、ヘキシル基などの炭素数1～6の分岐したまたは直鎖のアルキル基があげられる。低級アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、3-ブチニル基、1-メチルアリル基、2-ベンチニル基、2-ヘキセニル等の炭素数2～6のアルケニル基があげられる。

【0015】カルボキシアルキル基としては、例えばカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、モーカルボキシブチル基などのアルキル部分の炭素数が1～6であるカルボキシアルキル基があげられる。また、フェニル基またはフェノキシ基に置換してもよい置換基としては、上記アルキル基のほかに、ハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基などがあげられる。置換する置換基は2以上であってもよい。

【0016】上記アニオン X^- としては、例えば Br^- 、 Cl^- 、 ClO_4^- 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SO}_4^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$ または

【0017】

【化6】

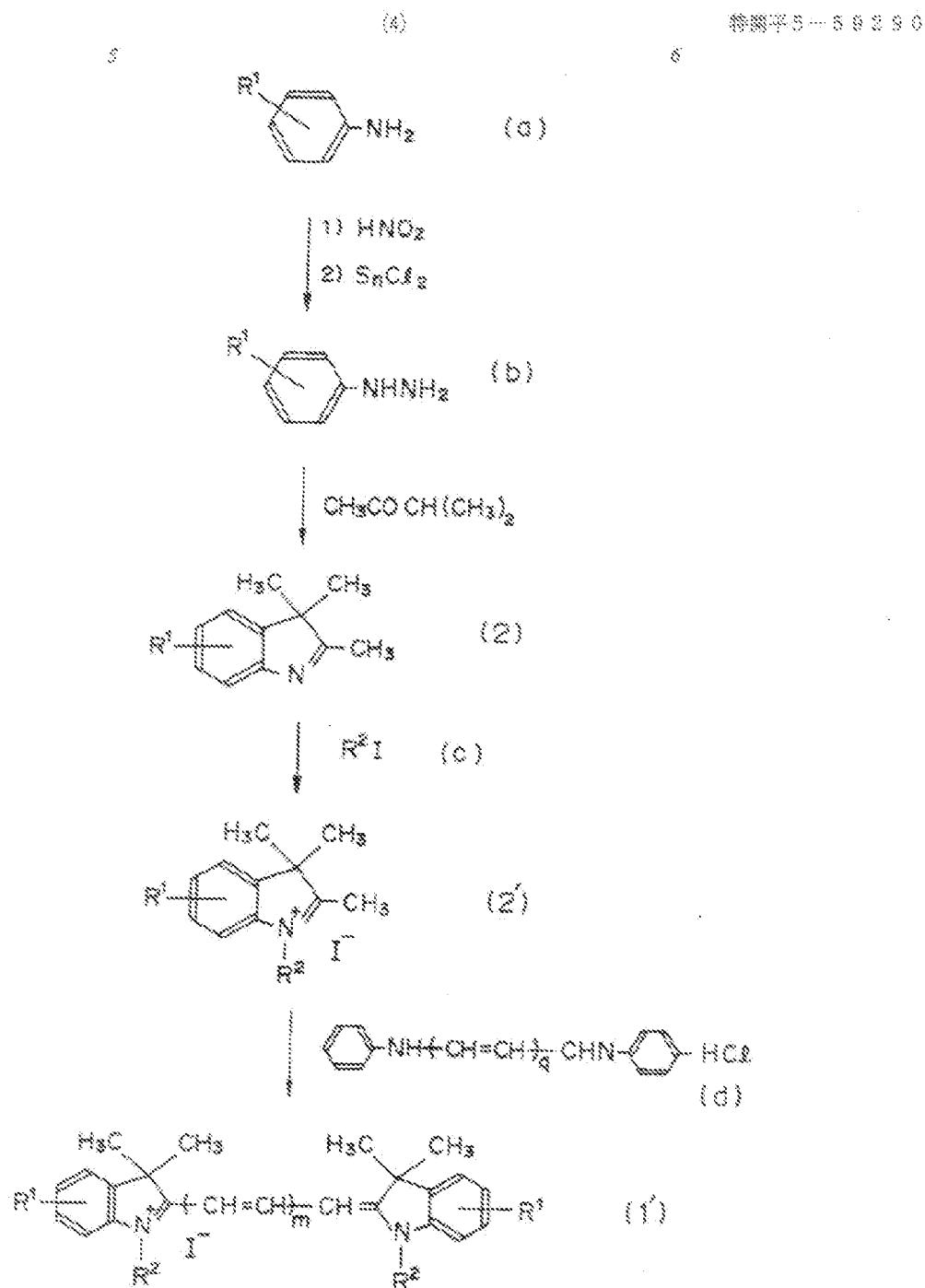


【0018】〔式中、 n は3以上の整数、 R^2 は低級アルキル基である。〕前記一般式(1)で表されるシアニン色素は、例えば下記反応式にて製造することができる。

反応式:

【0019】

【化7】



【0026】(式中、R¹、R² およびmは前記と同じく、q は0～2の整数である。)
 すなわち、式(a)で表されるアミリン誘導体を塩酸水溶液に分散し、塩酸濃さまたは塩酸ナトリウムを加えて、ジアツ化し、ついで塩化スズで還元してフェニルヒドロジン誘導体(b)を得る。このフェニルヒドロジン誘導体(b)を酢酸などの溶媒に溶解し、これにタルイソップビルケトンを加えて反応させ、本発明の中間体であるアンドレニン誘導体(2)を得る。反応は温度約90～100℃で約1～2時間加熱することにより行われる。

【0021】ついで、得られたインドレン誘導体(2)を単離し、ジタルエーテルなどの溶媒に溶解して、三ウ化物(4)を還流下で反応させ上述インドレン誘導体(2)の無鉛アソニウム塩(5)を得る。このアソニウム塩(5)にジアルデヒドのシアニル塩酸塩(6)を反応させて、本発明のシアニン色素(1)を得る。反応にあたっては、これらの化合物を酢酸カリウムと共に水酢酸に溶解し、80～100°Cで約0.5～1時間反応させればよい。前記ジアルデヒドのシアニル塩酸塩(6)としては、例えばグルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩など

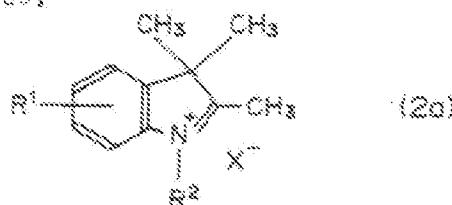
の上記の数に対応した炭素数を有するジアニル誘導体(2)を使用する。

【0022】得られたシアニン色素(1)はヨウ化物であるため、これを他の塩に変えるためには常法により適当な酸性物質を用いてアニオン交換を行う。酸性物質としては、前記Xで表される各アニオンに対応する酸性物質、すなわち塩化水素、臭化水素のほか、アルキルスルホン酸、ヨーアルキルベンゼンゼンスルホン酸、カルボン酸などがあげられる。とくに、アルキルスルホン酸、ヨーアルキルベンゼンゼンスルホン酸、カルボン酸のアニオンは適宜のものであるため、シアニン色素の分子結合を抑制するうえで、より好ましいものである。これらのアルキルスルホン酸、ヨーアルキルベンゼンゼンスルホン酸、カルボン酸を用いてアニオン交換を行うには、それらの酸塩を使用するのがアニオン交換を速やかに行わせるうえで好ましい。

【0023】アニオン交換は、前記インドレン誘導体(2)に対しても同様にして行うことができる。本発明のインドレン誘導体(2)の塩としては、インドレン誘導体(2)に塩酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸などの無機酸、シウ酸、マレイン酸、リンゴ酸、酢酸、p-アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸などの有機酸を反応させると同時に、その由来化粧用アンモニウム塩(2')をこれらの無機酸または有機酸でアニオン交換したものも包含される。例えば、下記一般式(2a)で表されるものがインドレン誘導体(2)の塩に包含される。

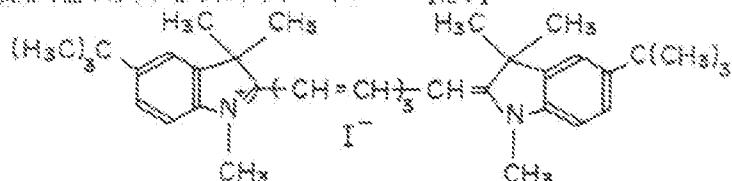
【0024】

【化8】



【0025】(式中、R¹、R² およびX⁻は前記と同じである。)

本発明のシアニン色素は、電子等真感光体や光導電性トナーの着色色素のほか、レーザー用色素、LCD濾色用色素、興電放測定用色素などとして有用である。また、本発明のインドレン誘導体またはその塩は上記シアニン色素と同様の用途に使用可能であり、さらにはヨウ化ミ



【0030】ヨウ化5-メープチル-1, 2, 3, 3-テトラメチル-3H-インドリウム1 g (0, 0028モル)とグルタコンアルデヒドジアニル誘導体0, 4 g

（0, 0014モル）と酢酸カリウム0, 6 g (0, 061モル)を無水酢酸4mlに溶解し、約100℃で約50

1時間反応させた。反応後、反応液をヨウ化カリウム5

gを加えて反応させた。

実施例1

5-メープチル-2, 3, 3-トリメチルインドレンの合成

p-メープチルフェニルヒドラジン誘導体1 g (0, 00105モル)を酢酸50mlに分散し、これにメチルイソプロピルケトン1, 5 g (0, 00174モル)を加え、約100℃で2時間反応させ、均一な赤色の反応液を得た。反応後、減圧下で酢酸を留去した。残渣を塩化メチレン30mlに溶解し、不溶分を除去したのも、塩化メチレンを減圧下で留去して、オイル状の標記化合物2, 1.4 gを得た（収率95%）。

【0027】生成物は、IRスペクトルで1580cm⁻¹にインドレンに由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDCl₃, TMS)を図1に示す。

実施例2

ヨウ化5-メープチル-1, 2, 3, 3-テトラメチル-3H-インドリウムの合成

5-メープチル-2, 3, 3-トリメチルインドレン1, 3 g (0, 00604モル)をジメチルエーテル30mlに溶解し、これにヨウ化メチル8, 5 g (0, 0602モル)を加えて還流下で12時間反応させた。析出した結晶をろ過し、ジメチルエーテル50mlで洗浄し、乾燥した。これを熱水に溶解して、活性炭処理後、再結晶して標記化合物1, 2 gを得た（収率53%）。

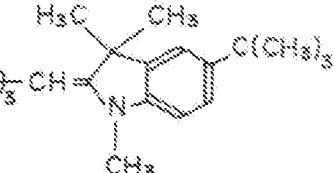
【0028】生成物はIRスペクトルで1530cm⁻¹に四級窒素に由来するピークが見られた。この生成物のNMRスペクトル(CDCl₃, TMS)を図2に示す。また、このものは200℃で分解した。

実施例3

ヨウ化5-メープチル-1, 2, 3-トリメチル-2-イントリエリザン-1, 3, 5-ヘキサトリエニル-3H-インドリウムの合成

【0029】

【化9】



（0, 0014モル）と酢酸カリウム0, 6 g (0, 061モル)を無水酢酸4mlに溶解し、約100℃で約50

g を溶解したら 0.01 の水に投入し、結晶化した。結晶をろ過、水洗し、さらにジエチルエーテルで洗浄した。この結晶をメタノールで再結晶して標記化合物 0、 5.2 g を得た（収率 5.7 %）。

【0031】生成物は IR スペクトルで 1300 cm⁻¹ に共役オレフィンに由来するピークが見られた。この生成物の NMR スペクトル (CDCl₃, TMS) を図 3 に示す。また、このものは 185°C で分解した。

実施例 4

5-アーフェノキシ-2, 3, 3-トリメチルインドレンの合成

5-アーフェノキシフェニルヒドラジン塩酸塩 5、 5 g

(0.0232 モル) を酢酸 2.0 ml に分散し、メチルイソプロピルケトン 4.0 g (0.046 モル) を加えて、約 100°C で 2 時間反応させた。反応後、酢酸を減圧留去した後、塩化メチレンに溶解し、不溶分を除去し、塩化メチレンを留去して、オイル状の標記化合物 4、 7 g を得た（収率 8.9、 5 %）。

【0032】生成物は IR スペクトルで 1580 cm⁻¹ にインドレンに由来するピークが見られた。この生成物の NMR スペクトル (CDCl₃, TMS) を図 4 に示す。

実施例 5

ヨウ化 5-アーフェノキシ-1, 2, 3, 3-トリメチル-2-メト-インドリウムの合成

5-アーフェノキシ-2, 3, 3-トリメチルインドレン 4、 2 g (0.017 モル) をヘキサン 2.5 ml とジエチルエーテル 1.0 ml との混合溶媒に溶解し、これにヨウ化メチル 2.0 g (0.14 モル) を加え、約 40°C で 1 日攪拌した。析出した結晶をろ過し、ヘキサンで洗浄した。結晶を水に溶解し、活性炭処理後、再結晶して標記化合物 4、 4 g を得た（収率 6.7 %）。

【0033】生成物は IR スペクトルで 1530 cm⁻¹ に四級塩素に由来するピークが見られた。この生成物の NMR スペクトル (CDCl₃, TMS) を図 5 に示す。また、このものは 210°C で分解した。

実施例 6

ヨウ化 5-アーフェノキシ-1, 3, 3-トリメチル-2-[(7-アーフェノキシ-1, 3, 3-トリメチル-2-メト-インドリニリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル]-2-メト-インドリウムの合成

ヨウ化 5-アーフェノキシ-1, 2, 3, 3-トリメチル-2-メト-インドリウム 3 g (0.0084 モル) とグルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩 1、 2 g (0.0042 モル) と酵酸カリウム 1 g (0.018 モル) とを無水酢酸 1.2 ml に溶解し、約 100°C で約 1 時間反応させた。反応後、反応液をヨウ化カリウム 1 g を溶解した 1.0 ml の水に投入し、結晶化した。結晶をろ過、水洗し、さらにジエチルエーテルで洗浄し、乾燥した。この結晶をメタノールで再結晶して標記化合物 1、 5.2 g を得た（収率 5.6 %）。

を得た（収率 6.5 %）。

【0034】生成物は IR スペクトルで 1300 cm⁻¹ に共役オレフィンに由来するピークが見られた。この生成物の NMR スペクトル (CDCl₃, TMS) を図 6 に示す。また、このものは 190°C で分解した。

実施例 7

5-ヨウ-アーフェノキシ-2, 3, 3-トリメチルインドレンの合成

5-ヨウ-アーフェノキシ-2, 3, 3-トリメチルインドレン 4、 7 g

10 (0.024 モル) を酢酸 4.0 ml に分散し、これにメチルイソプロピルケトン 2.0 g (0.028 モル) を加えて、約 100°C で 2 時間反応させた。反応後、酢酸を減圧留去し、残液をジエチルエーテルに溶解し、不溶分を除去した。ジエチルエーテルを減圧留去して、オイル状の標記化合物 5、 0.3 g を得た（収率約 1.0 %）。

【0035】生成物は IR スペクトルで 1580 cm⁻¹ にインドレンに由来するピークが見られた。この生成物の NMR スペクトル (CDCl₃, TMS) を図 7 に示す。

実施例 8

ヨウ化 5-ヨウ-アーフェノキシ-1, 2, 3, 3-トリメチル-2-メト-インドリウムの合成

5-ヨウ-アーフェノキシ-2, 3, 3-トリメチルインドレン 5 g (0.022 モル) をジエチルエーテルに溶解し、これにヨウ化メチル 3.0 g (0.01 モル) を加え、室温で約 1 日反応させた。析出した結晶をろ過し、ジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥して標記化合物 6、 2 g を得た（収率 7.5 %）。

【0036】生成物は IR スペクトルで 1530 cm⁻¹ に四級塩素に由来するピークが見られた。この生成物の NMR スペクトル (CDCl₃, TMS) を図 8 に示す。また、このものは 155°C で分解した。

実施例 9

ヨウ化 5-ヨウ-アーフェノキシ-1, 3, 3-トリメチル-2-[(7-アーフェノキシ-1, 3, 3-トリメチル-2-メト-インドリニリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル]-2-メト-インドリウムの合成

ヨウ化 5-ヨウ-アーフェノキシ-1, 2, 3, 3-トリメチル-2-メト-インドリウム 3 g (0.0084 モル) とグルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩 1、 2 g (0.0042 モル) と酵酸カリウム 1 g (0.018 モル) を

40 無水酢酸 1.2 ml に溶解し、約 100°C で約 1 時間反応させた。反応後、反応液をヨウ化カリウム 1 g を溶解した 1.0 ml の水に投入し、結晶化した。結晶をろ過、水洗し、さらにジエチルエーテルで洗浄し、乾燥した。この結晶をメタノールで再結晶して標記化合物 1、 5.2 g を得た（収率 5.6 %）。

【0037】生成物は IR スペクトルで 1300 cm⁻¹ に共役オレフィンに由来するピークが見られた。この生成物の NMR スペクトル (CDCl₃, TMS) を図 9

に示す。また、このものは146°Cで分解した。

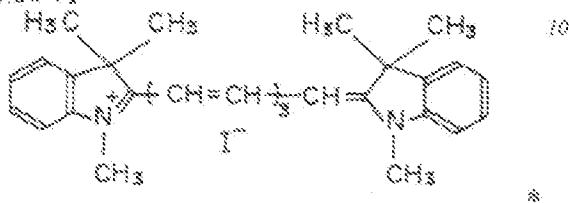
(詳細試験)

1. 溶解性

実施例3、6、9で得たシアニン色素はいずれも非極性溶媒に対する溶解性が、下記式で示す置換基を有しない従来のシアニン色素（以下、比較例という）に比べて向上している。

【0038】

【化10】



*【0039】2. 色素の物理評価

紫外線（UV）吸収スペクトルによる各シアニン色素の最大吸収波長 λ_{max} および分子吸光係数 ϵ を調べた。その結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

| 実施例番号 | メタノール | | CH ₂ Cl ₂ | |
|-------|----------------------|------------|---------------------------------|------------|
| | λ_{max} (nm) | ϵ | λ_{max} (nm) | ϵ |
| 実施例3 | 751 | 256000 | 767 | 314000 |
| 実施例6 | 755 | 238000 | 774 | 300000 |
| 実施例9 | 751 | 254000 | 767 | 314000 |
| 比較例 | 736 | 247000 | 754 | 319000 |

【0041】表1から明らかなように、実施例のシアニン色素は比較例のものに比較して1.2～2.6nmだけ長波長側にシフトしているが、感光体を作成したときの反射スペクトルではあまり変化がないことから实用上の問題は生じないと考えられる。

3. 酸化亜鉛感光体薄膜の作製

酸化亜鉛、錫青銅（ステレン-アクリル共聚合体）および比較例のシアニン色素をトルエン（少量のメタノールを加える）に重量比で3:1:0.603の割合で溶解、分散し、ガラス基板上に塗布、乾燥して比較用の酸化亜鉛感光体薄膜を作製した。一方、実施例で得たシアニン色素は、上記比較用の酸化亜鉛感光体薄膜に含まれるシアニン色素と等モル量となるように配合して、酸化亜鉛感光体薄膜を作製した。例えば、実施例1のシアニン色素の分子量は比較例のそれの1.4倍であるので、配合比は酸化亜鉛:錫青銅:シアニン色素は3:1:0.9042の割合となる。

4. シアニン色素の増感効果の評価

シアニン色素による酸化亜鉛の増感効果を、上記のようにして得られた酸化亜鉛感光体薄膜の光電流値を測定することで評価した。すなわち、上記酸化亜鉛感光体薄膜に、 \times し銀電極を蒸着し、それを光電流測定装置にセットし、調温後、光電流値を測定した。その結果を図10に示す。

【0042】図10に示されるように、置換基の導入により、比較例の色素に比べて光電流値が向上している。この結果から、例えば置換基としてマーブチル基を導入したシアニン色素では無置換のシアニン色素（比較例）に比べて光密度は約8倍向上することがわかる。

【0043】

【発明の効果】以上のように本発明のシアニン色素は、酸化亜鉛系感光体や光導電性トナーなどにおける増感色素として増感効果を向上させるのに有用である。また、本発明のインドレン誘導体またはその塩は上記シアニン色素の製造用中間体として有用であるほか、種々な用途の色素としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

【図2】実施例2で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

【図3】実施例3で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

【図4】実施例4で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

【図5】実施例5で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

【図6】実施例6で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

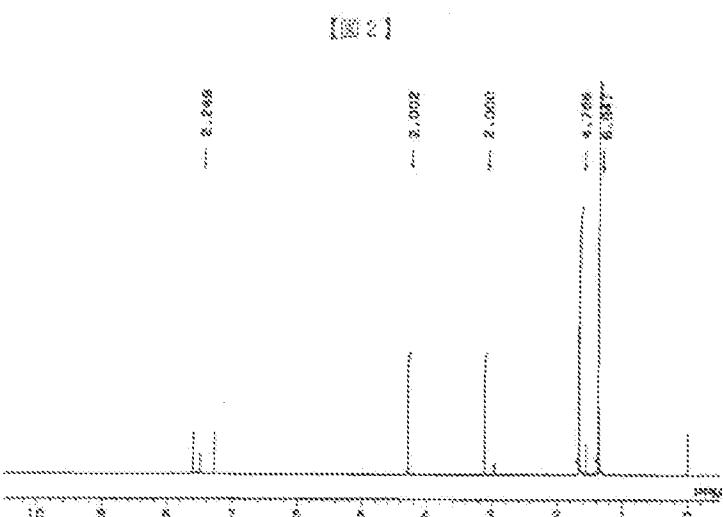
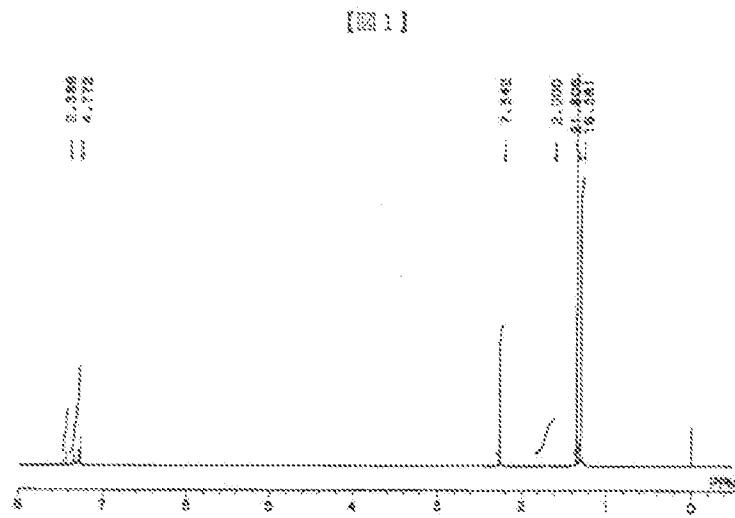
を示すグラフである。

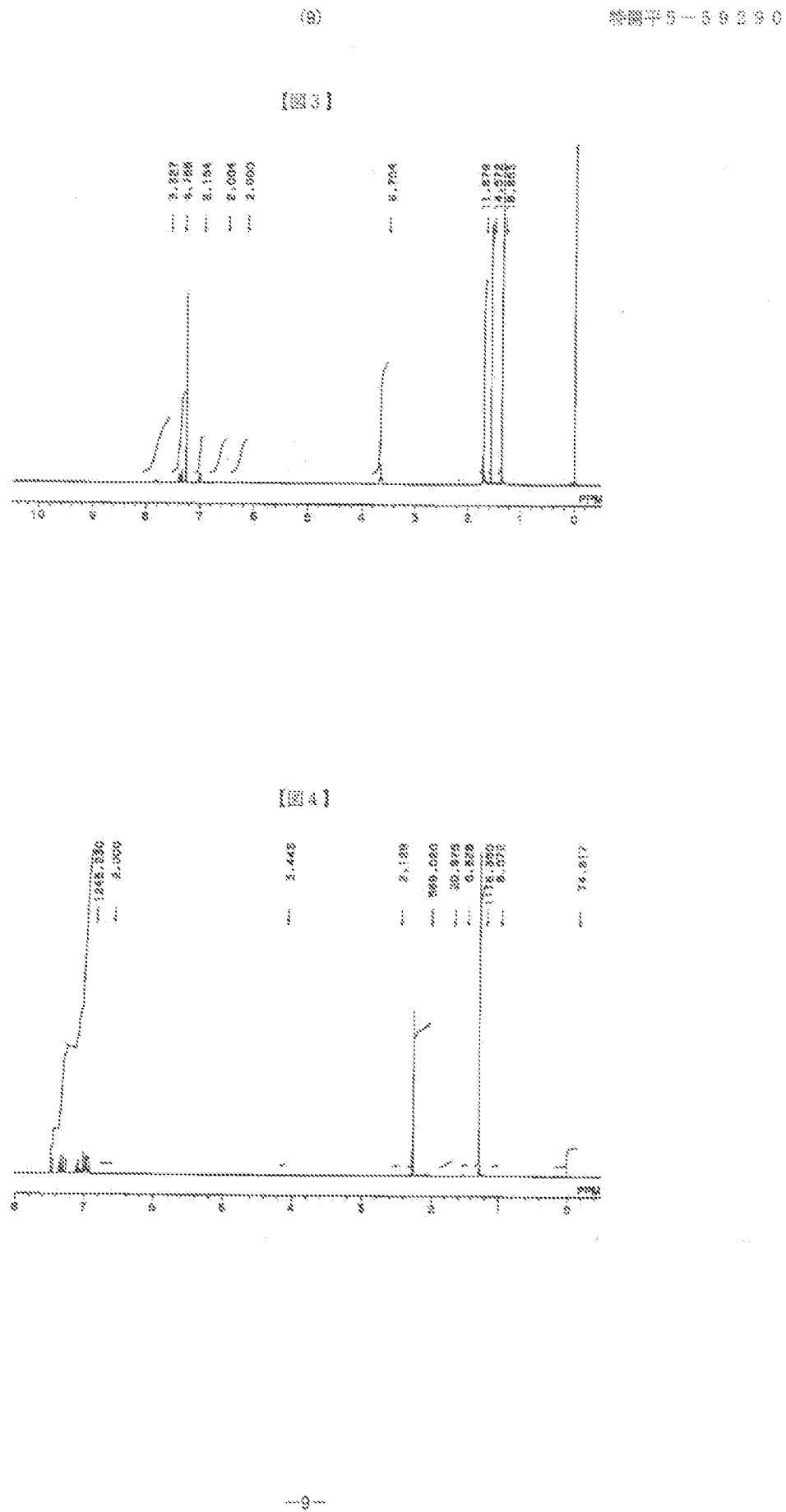
【図7】実施例7で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

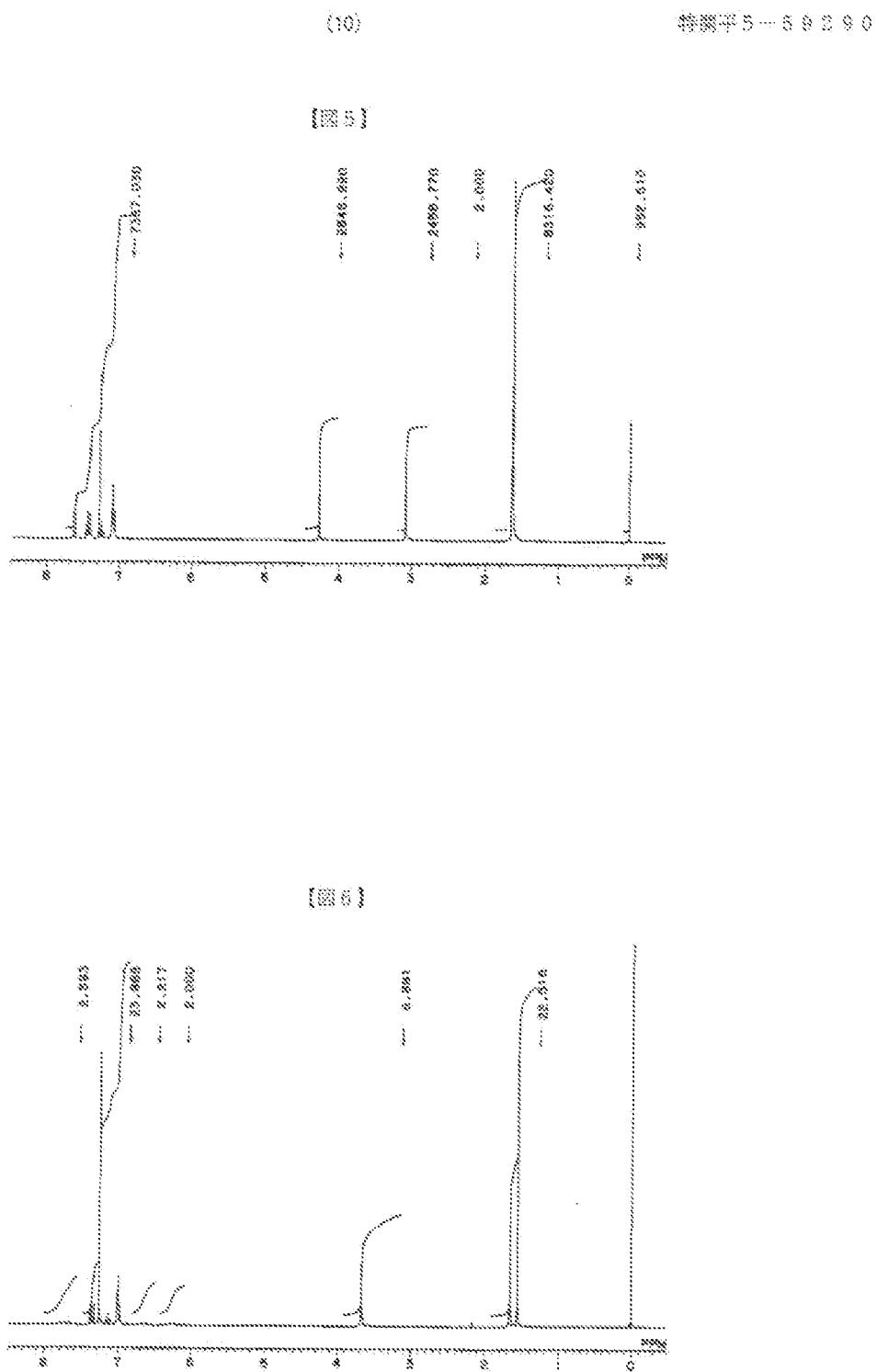
【図8】実施例8で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

【図9】実施例9で得られた生成物のNMRスペクトルを示すグラフである。

【図10】各実施例および比較例で得たシアニン色素を用いた酸化銀塩光体薄膜の光電流测定結果を示すグラフである。

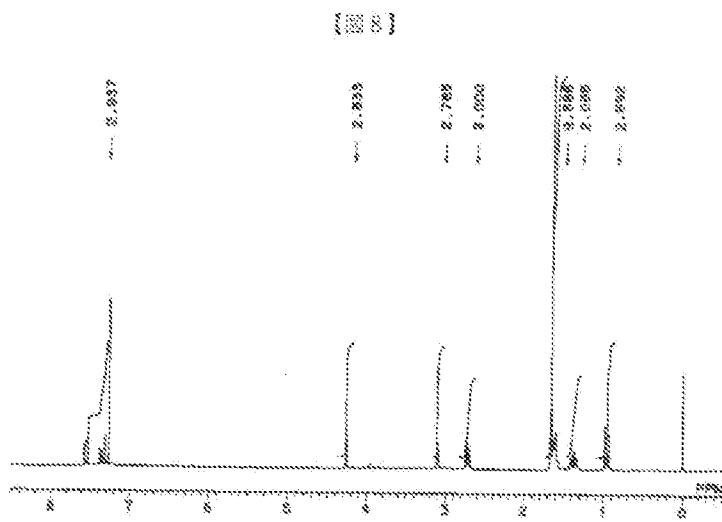
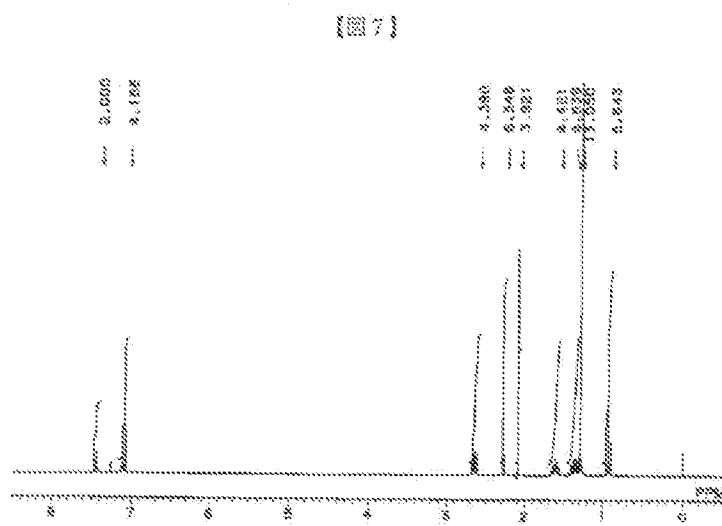






(11)

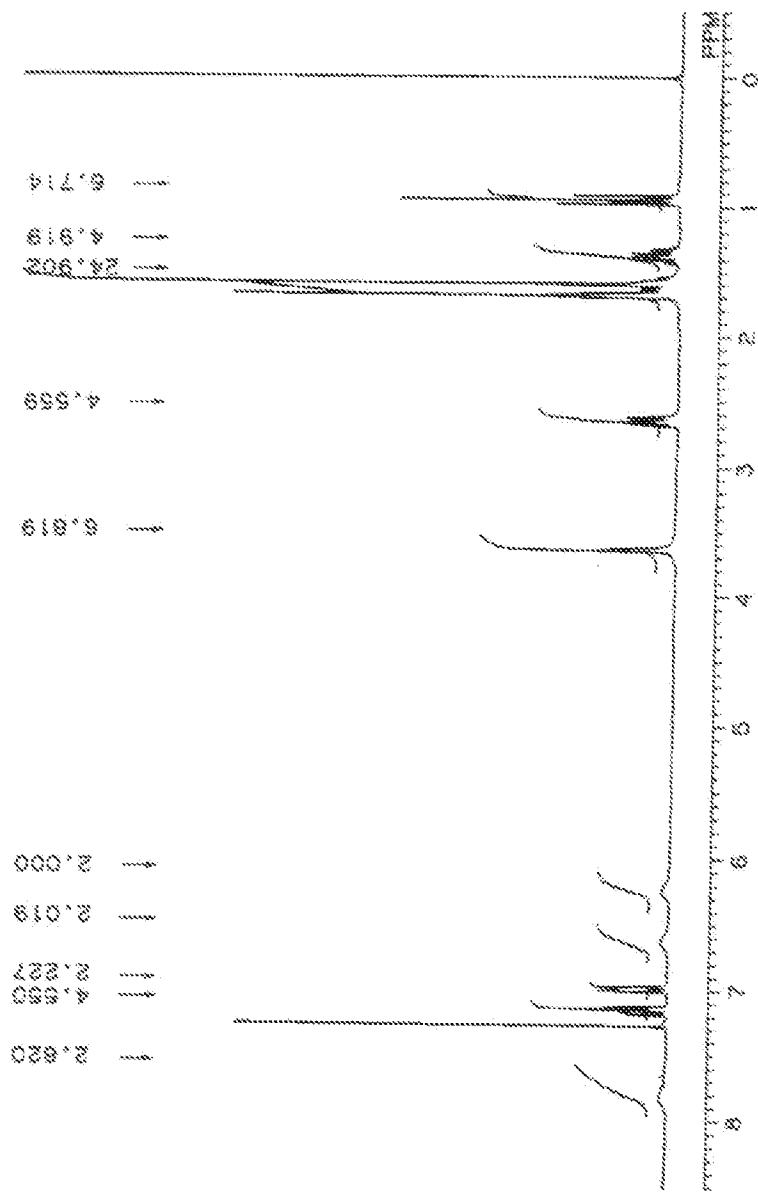
參照品 5-5-2-9-0



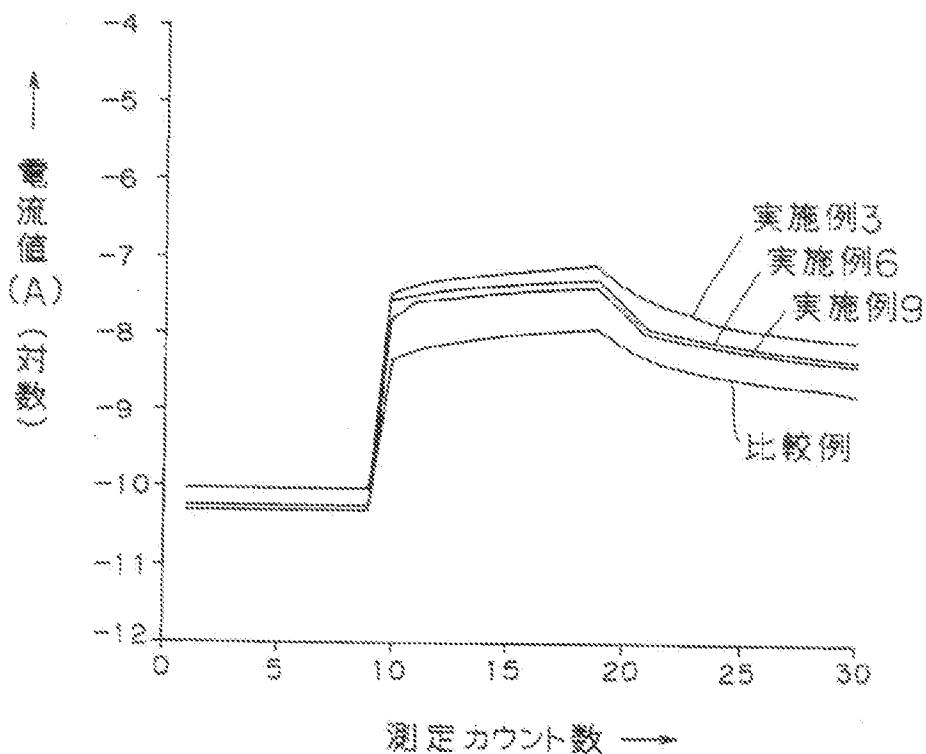
(12)

0 0 2 0 0 0

100



(図10)



ワントページの続き

| (S1) Int.C1, S | 測定記号 | 室内監視番号 | F.I | 技術表示欄用 |
|----------------|-------|---------|-----|--------|
| G 0 3 G 5/06 | 3 8 2 | 8306-2H | | |
| 6/06 | 1 0 1 | 8306-2H | | |

